

DOCUMENT DE
PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÉGLE
17.1.a) OU b)

INPI
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

09/889503

PCT/FR 00 / 0 0 0 7 3

FR 00 / 13

REC'D 01 FEB 2000

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

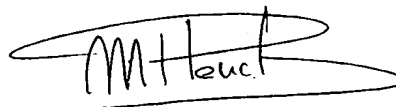
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

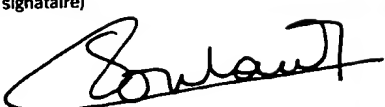

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DATE DE REMISE DES PIÈCES 19 JAN 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 89 00503 - DÉPARTEMENT DE DÉPÔT K DATE DE DÉPÔT 19 JAN. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL S. GOULARD - D.P.I. 6 RUE SINCHOLLE 92585 CLICHY CEDEX	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention		n° du pouvoir permanent OA99014/SG références du correspondant 01.47.56.84.50. téléphone <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° <input type="checkbox"/> date	
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non			
Titre de l'invention (200 caractères maximum) Nouvelles bases d'oxydation cationiques, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, compositions tinctoriales et procédés de teinture			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination L'OREAL		code APE-NAF Forme juridique S. A.	
Nationalité (s) Française Adresse (s) complète (s) 14 RUE ROYALE 75008 PARIS		Pays FRANCE	
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine <input type="checkbox"/> numéro <input type="checkbox"/> date de dépôt <input type="checkbox"/> nature de la demande			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° <input type="checkbox"/> date <input type="checkbox"/> n° <input type="checkbox"/> date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) S. GOULARD		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI  	



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

7

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

0A99014/SG

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9900503

TITRE DE L'INVENTION :

Nouvelles bases d'oxydation cationiques, leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, compositions tinctoriales et procédés de teinture

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

TERRANOVA Eric
129 Rue Victor Hugo
92270 BOIS COLOMBES

FADLI Aziz
5 Allée des Maraîchers
77550 CHELLES

LAGRANGE Alain
5 rue de Montry
77700 COUPVRAY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

19/01/1999 - S. GOULARD

L'invention a pour objet de nouvelles pyrazolo[1,5-a]pyrimidines comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

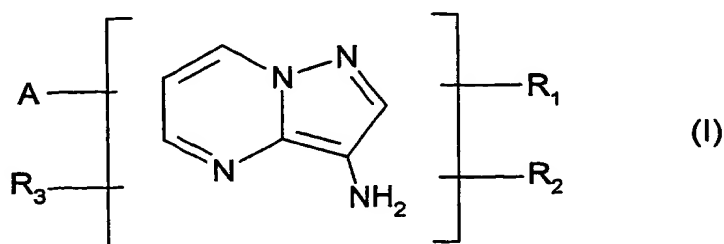
La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.
- Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que de nouvelles pyrazolo[1,5-a]pyrimidines de formule (I) ci-après définies comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseurs de colorant d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

- L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1-C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylealkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylealkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylealkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylealkyle(C_1-C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical carbamylealkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylealkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylealkyle(C_1-C_6) ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical hydroxyle ; un radical nitro ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un groupement OR_6 ou SR_6 ; un radical amino ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)amino ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)amino (les deux substituants alkyle pouvant former un cycle à 5 ou 6 chaînons) ; un radical N-hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ; un radical N,N-bis(hydroxyalkyl(C_1-C_6))amino ; un radical N-polyhydroxyalkyl(C_2-C_6)amino ; un radical N,N-bis(polyhydroxyalkyl(C_2-C_6))amino ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)amino dans lequel le groupement amino terminal est non substitué ou substitué par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_6 , lesdits radicaux alkyle pouvant former un cycle saturé ou non à 5

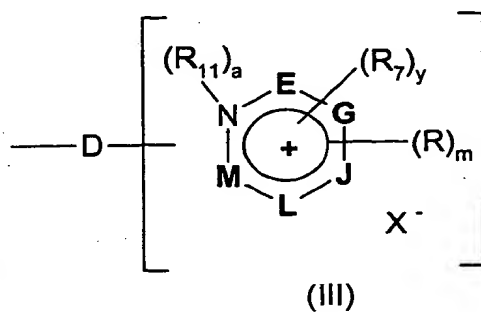
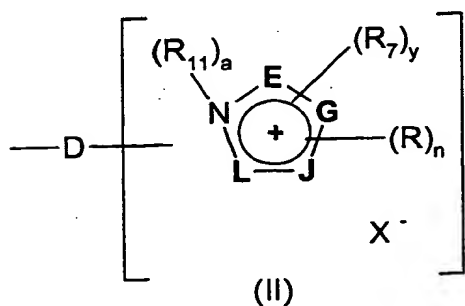
ou 6 chaînons ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, ou par un groupement Z ;

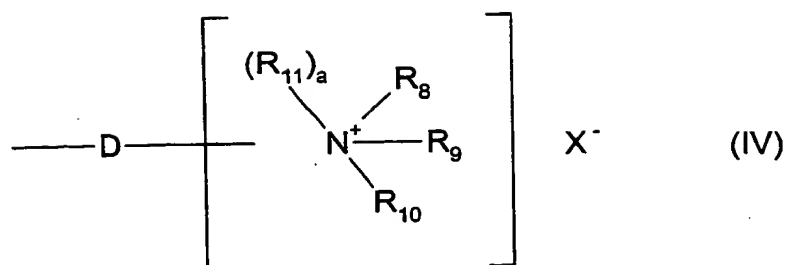
• R_6 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, ou par un groupement Z ;

• A représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle ;

• R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-

- C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C_1-C_6 , monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, ou par un groupement Z ;
- un et un seul des radicaux R_4 et R_5 peut également représenter un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ; formyle ; trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; N-N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :





dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical amido ; un radical aldéhyde ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆ ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou NR''R''' dans lesquels R'' et R''', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical benzyle ; ou un groupement Z ;

- R_8 , R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido, carboxyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_{11} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10} ;
 - lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

- 20 Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration,
- 25 frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

30 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

- 5 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- 10 - le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium,
 - le chlorure de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,
 - le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
 15 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
 - le méthyl sulfate de 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
 20 - le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
 - le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
 - le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
 25 - le méthyl sulfate de 2-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
 - le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-yl)-1-méthyl-pyridinium,
 30 - le chlorure de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,

- le méthyl sulfate de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
- le chlorure de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- 5 - le méthyl sulfate de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
- le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- 10 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :

- le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium,
- 15 - le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
- 20 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- 25 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

- soit par réduction des composés nitrés ou nitrosés cationiques correspondants. Dans ce cas, la réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehman dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c :
5 Reduktion I page 491 à 537, 1980). Les méthodes préférées selon l'invention font intervenir des métaux comme Zn, Sn, ou Fe en milieu acide comme l'acide chlorhydrique aqueux, ou l'acide acétique aqueux en présence ou non d'un co-solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane. L'hydrogénation catalytique est une méthode de réduction préférée selon
10 l'invention. Cette hydrogénation catalytique utilise des métaux comme le palladium, le platine ou le nickel. On préfère encore plus particulièrement le palladium sur charbon ou le nickel de Raney, ou bien encore des oxydes comme PtO_2 dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane ou l'acétate d'éthyle en présence ou non d'un acide comme
15 par exemple l'acide acétique. Ces réductions catalytiques peuvent aussi être effectuées avec de l'acide formique en présence d'une trialkylamine comme la triéthylamine ou avec du formiate d'ammonium à la place de l'hydrogène gazeux. (S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 1988, 91) ;

- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants
20 (coupure réductrice). La réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehman dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c: Reduktion I page 551 à 553, 1980 ; E.C. Taylor & Coll., J. Amer. Chem. Soc, 80, 421, 1958).

25 Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en

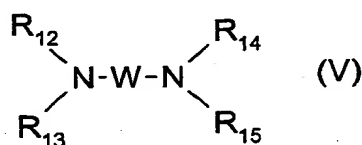
C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 .

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus
 5 des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui
 peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture
 d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les
 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-
 aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes
 10 des composés de formule (I).

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre
 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl
 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la
 15 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la
 N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)
 paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl) aniline, les
 paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français
 FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre
 d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino
 propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)
 éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
 25 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
 N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl)
 N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition
 avec un acide.

30 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre
 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino

3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques non cationiques et les dérivés pyrazoliques.

15 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le

25

30

- 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les
10 dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le
15 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,
20 la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus
25 préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les
30 bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de

l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

5 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est
10 ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on
15 peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate
20 oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence
25 entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

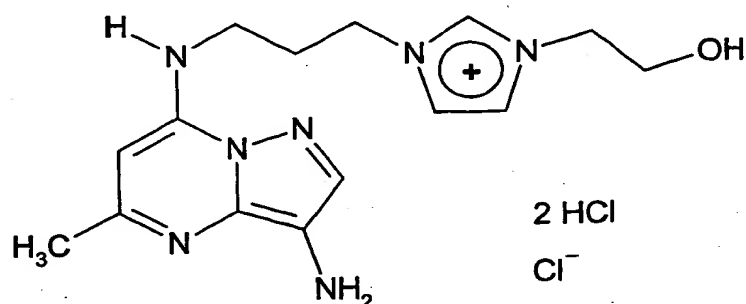
La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 5 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être
- 15 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

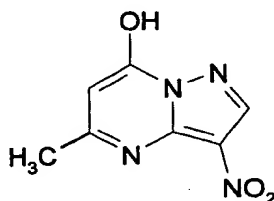
- Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant
- 20 en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate



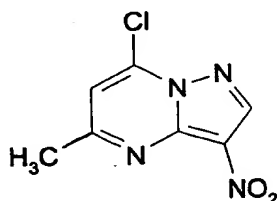
A) Préparation du 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol



On a introduit, dans un ballon tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 50 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967) et 60 g d'acétoacétate d'éthyle dans 160 cc d'acide acétique. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 12 heures. On a filtré vers 90°C le précipité qui s'est formé. On l'a rincé à l'éther diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 50 g de 3-nitro-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux jaunes (rendement = 84,5% ; point de fusion = 290°C avec décomposition), dont l'analyse élémentaire calculée pour C₇ H₆ N₄ O₃ (PM=194,15 g) était :

	%	C	H	N	O
Calculée		43,31	3,12	28,86	24,72
Trouvée		43,12	3,11	28,77	24,65

b) Préparation de la 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine



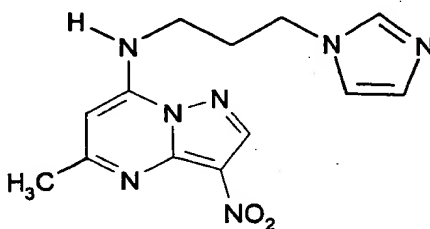
5

Dans un tricol de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 230 cc d'oxychlorure de phosphore, 15,4 g de N,N-diméthylaniline et 23,3 g de 3-amino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol. Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant 2h30. Après évaporation de l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite, on-a obtenu une huile verte très visqueuse à laquelle on a ajouté environ 400 g de glace. Un solide brun a précipité. Après 30 minutes d'agitation, on a filtré le précipité et on l'a rincé à l'éther de pétrole puis à l'éther diisopropylique. Après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, on a obtenu 21,4 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine sous forme d'un solide brun avec un rendement de 83,9%.

10
15

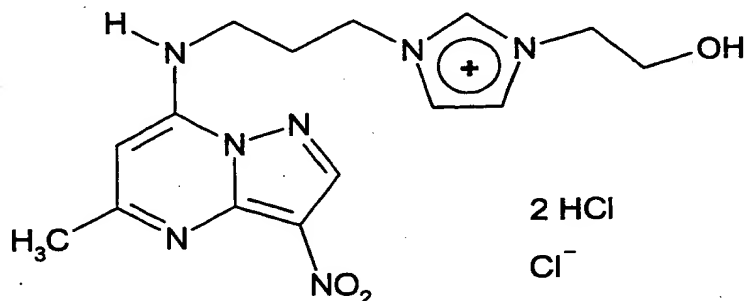
c) Préparation de la (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine

20



Dans un ballon tricol de 100 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, on a introduit 2,88 g de 3-imidazol-1-yl-propylamine et 2,33 g de triéthylamine dans 20 cc de dioxane. On a additionné goutte à goutte 4,5 g de 7-chloro-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine en solution dans 20 cc de dioxane et 5 cc de diméthylformamide. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, on a filtré le précipité. On l'a rincé à l'ether diisopropylique et séché sous vide. On a obtenu 7,2 g de produit brut. On l'a repris au reflux dans 28 cc d'eau, puis filtré à température ambiante. On a répété cette opération une deuxième fois. On a rincé le produit à l'éthanol et à l'ether diisopropylique. On a obtenu 4,1 g de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine sous forme d'une poudre beige après séchage sous vide sur anhydride phosphorique, avec un rendement de 65%.

15 d) Préparation du chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium



Dans un ballon tricol de 25 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 3 g de (3-imidazol-1-yl-propyl)-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-amine et 10 g de 2-chloroéthanol. On a porté le milieu au reflux pendant 6 heures. On a versé le milieu réactionnel sur 160 cc d'acétate d'éthyle et porté au reflux. On a filtré à température ambiante le précipité. On a obtenu 3,8 g de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-

propyl]-3H-imidazol-1-ium (poudre beige) après séchage sous vide sur anhydride phosphorique.

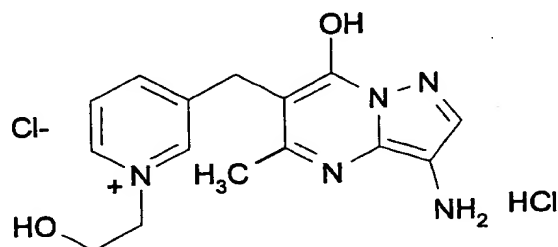
5 e) Préparation du chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium dichlorhydrate

Dans un hydrogénateur de 250 cc, on a introduit 3,5 g de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-[3-(5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-3H-imidazol-1-ium dans 150 cc d'éthanol puis 0,39 g de palladium à 5% sur charbon
 10 (contenant 50% d'eau). On a introduit entre 11 et 12 bars de pression d'hydrogène dans le réacteur et porté le milieu réactionnel à 60°C. Après 4 heures de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite et fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat. On a versé le milieu réactionnel sur 100 cc d'ether diisopropylique. Après agitation, on a filtré le précipité. On l'a
 15 lavé à l'ether diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu 3,3 g d'un produit très hygroscopique. On fait une solution aqueuse de ce produit à 3% que l'on a lyophilisée. On a repris le solide obtenu au reflux de 30 cc d'éthanol absolu. On obtient ainsi 2,25 g de chlorure de
 20 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium sous forme de dichlorhydrate après séchage sous vide sur anhydride phosphorique avec un rendement de 85% et dont l'analyse calculée pour $C_{15}H_{22}N_7OCl, 2HCl$ (PM = 424,76 g)

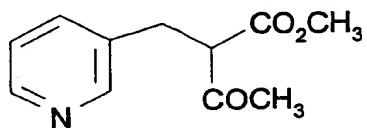
	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		42,42	5,70	23,08	3,77	25,04
Trouvée		40,28	6,19	21,40	7,99	24,14
Calculée avec 1 mole d'eau		40,69	5,92	22,14	7,23	24,02

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium, chlorhydrate

5



a) Préparation du méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-pyridin-3-ylméthyl-butyrique

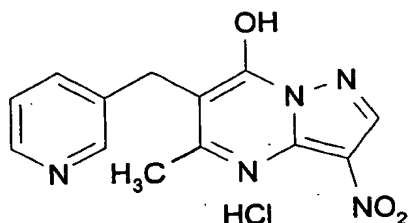


10

Dans un réacteur à hydrogénation de 300 cc, on a introduit 25 g du méthyl ester de l'acide 2-acétyl-3-pyridin-3-yl-acrylique (préparé selon I. ADACHI & coll., Chem. Pharm. Bull. 35(8), 3235, 1987), 200 cc d'éthanol et 5,25 g de palladium sur charbon à 5% (contenant 50% d'eau). On a introduit une pression d'hydrogène de 6 bars et effectué la réduction à température ambiante. On a traité le milieu réactionnel lorsqu'il n'y avait plus d'absorption d'hydrogène. On a filtré le catalyseur et évaporé le solvant. On a obtenu 24 g de produit brut qu'on a traité avec 200 cc d'ether diéthylique. On a filtré le précipité blanc et on a évaporé le solvant. On a obtenu 20 g de méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-pyridin-3-ylméthyl-butyrique sous forme d'une huile marron, avec un rendement de 79%.

20

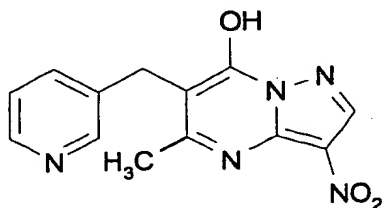
b) Préparation du chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol



On a introduit, dans un ballon tricol de 2 litres équipé d'une agitation
 5 magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 89 g de chlorhydrate de
 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs
 Ann.Chem., 707, 141, 1967) et 112 g de méthyl ester de l'acide 3-oxo-2-
 pyridin-3-ylméthyl-butyrique obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 1120
 cc d'acide acétique. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 5
 10 heures. On a filtré à température ambiante le précipité qui s'est formé. On l'a
 rincé à l'éther diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique.
 On a obtenu 120 g de produit brut. On l'a recristallisé dans un mélange
 eau/acétone (1/25). On a obtenu 77 g de chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-
 pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol sous forme de cristaux jaunes
 15 (rendement = 50%), dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{11}N_5O_3 \cdot HCl$
 était :

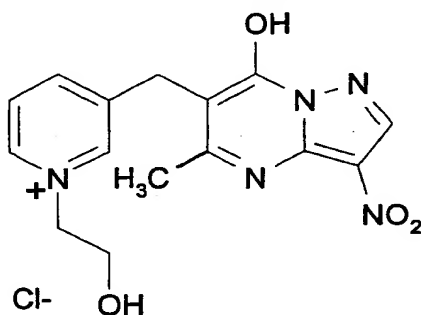
	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,53	3,76	21,77	14,92	11,02
Trouvée		48,31	3,82	21,89	14,23	11,75

c) Préparation du 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylméthyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol



Dans un Erlenmeyer de 500 cc équipé d'une agitation magnétique, on a introduit 250 cc d'eau et 10,6 g d'ammoniaque à 20%. On a additionné 20 g de chlorhydrate de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol par portions solides. On a laissé pendant 3 heures sous agitation à température ambiante. On a filtré le solide obtenu puis lavé avec 100 cc d'eau, puis avec de l'ether diisopropylique. On a séché le produit sur anhydride phosphorique. On a obtenu 16 g de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol avec un rendement de 90%.

10 d) Préparation du chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylmethyl)-pyridinium



Dans un ballon tricol de 250 cc équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on a introduit 10 g de 5-méthyl-3-nitro-6-pyridin-3-ylmethyl-pyrazolo[1,5-a] pyrimidin-7-ol, obtenu ci-dessus à l'étape précédente, et 100 cc de 2-chloroéthanol. On a porté le milieu au reflux pendant 5 heures. On a évaporé le solvant puis on a traité le produit avec de l'éthanol. On a filtré à température ambiante le précipité. On a obtenu 10 g de produit brut. On l'a recristallisé dans l'acide acétique. On a obtenu 6,7 g de chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylmethyl)-pyridinium après séchage sous vide sur anhydride phosphorique (Rendement = 52%) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{15}H_{16}N_5O_4 \cdot Cl$ avec 0,28 moles d'acide acétique était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,80	4,47	18,29	19,07	9,28
Trouvée		47,69	4,56	18,26	18,85	9,51

e) Préparation du chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium, chlorhydrate

- 5 Dans un hydrogénéateur de 500 cc, on a introduit 2 g de chlorure de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3-(7-hydroxy-5-méthyl-3-nitro-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-pyridinium obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 200 cc d'acide acétique puis 0,6 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau). On a introduit 8 bars de pression d'hydrogène dans le réacteur et porté le milieu
- 10 réactionnel à 50°C. Après 3 heures de réaction, on a filtré le catalyseur sur célite. On a évaporé le solvant et on a repris le produit brut obtenu dans 10 cc d'éthanol chlorhydrique 7M. On a filtré le précipité. On l'a lavé à l'ether diisopropylique et séché sous vide sur anhydride phosphorique. On a obtenu
- 15 2,7 g de chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium (produit très hygroscopique) sous forme de chlorhydrate après séchage sous vide sur anhydride phosphorique avec un rendement de 75% et dont l'analyse calculée pour $C_{15}H_{18}N_5O_2Cl, HCl$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculée		48,40	5,14	18,81	8,60	19,05
Trouvée		47,04	5,25	17,59	10,26	18,40
Calculée avec 0,5 mole d'eau		47,20	5,24	18,34	10,48	18,61

EXEMPLES D'APPLICATION

20

EXEMPLES 1 à 7 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

(*) Support de teinture commun n° 1 :

	- Alcool éthylique à 96°	18	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
5	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

15 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Blond foncé irisé
2	10 ± 0,2	Rouge cuivré
3	10 ± 0,2	Acajou violine
4	10 ± 0,2	Cuivré rouge
5	10 ± 0,2	Châtain clair irisé violacé profond
6	10 ± 0,2	Châtain naturel
7	10 ± 0,2	Irisé rouge profond

EXEMPLES 8 à 14 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

20

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

() Support de teinture commun n° 2 :**

	- Ethanol à 96°	18	g
	- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1,5 M / 1 M)	10	g
5	- Métabisulfite de sodium	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

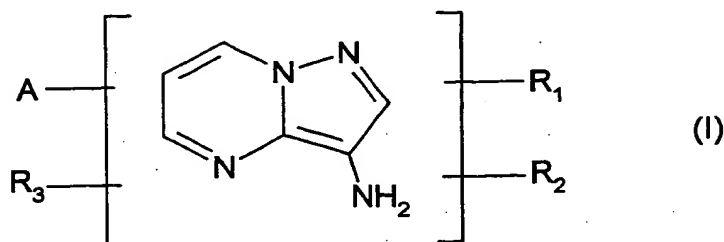
Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

15

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
8	$5,7 \pm 0,2$	Blond irisé cuivré
9	$5,7 \pm 0,2$	Blond clair beige cendré
10	$5,7 \pm 0,2$	Blond foncé marron cuivré
11	$5,7 \pm 0,2$	Blond foncé cuivré
12	$5,7 \pm 0,2$	Rouge violine
13	$5,7 \pm 0,2$	Blond foncé naturel cendré
14	$5,7 \pm 0,2$	Violine rouge

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10

15

20

25
- R_1 , R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical hydroxyle ; un radical nitro ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ; un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle

en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyano ; un
 groupement OR_6 ou SR_6 ; un radical amino ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)amino ;
 un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)amino (les deux substituants alkyle pouvant
 former un cycle à 5 ou 6 chaînons) ; un radical N-hydroxyalkyl(C_1-C_6)amino ;
 5 un radical N,N-bis(hydroxyalkyl(C_1-C_6))amino ; un radical
 N-polyhydroxyalkyl(C_2-C_6)amino ; un radical N,N-bis(polyhydroxyalkyl
 (C_2-C_6))amino ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)amino dans lequel le groupement
 amino terminal est non substitué ou substitué par un ou deux radicaux alkyle
 en C_1-C_6 , lesdits radicaux alkyle pouvant former un cycle saturé ou non à 5
 10 ou 6 chaînons ; un groupe amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)
 carbonyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle,
 N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle,
 N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, ou par un groupement
 Z ;

15

- R_6 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en
 C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical
 alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical
 carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un
 20 radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)
 carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ;
 un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical
 25 N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)
 sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un
 radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en
 (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un
 ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux
 30 alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-

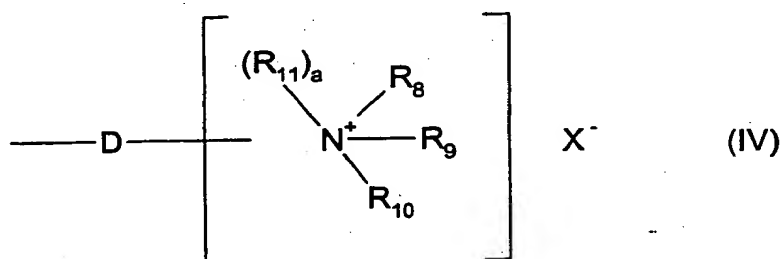
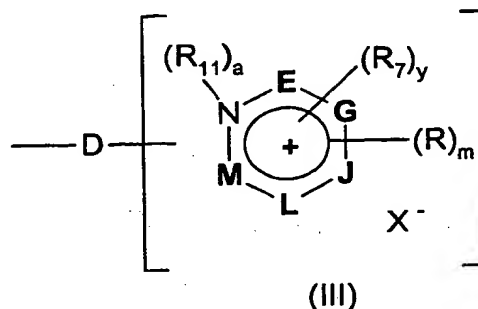
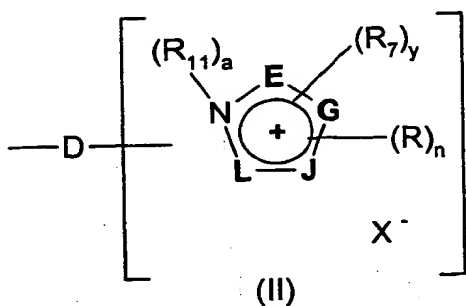
C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, ou par un groupement Z ;

- A représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;

5

- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, ou par un groupement Z ;
- un et un seul des radicaux R₄ et R₅ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; formyle ; trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; N-N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

- 15
- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
 - les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
 - m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
 - les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z ;
- 20
- un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en

5 C_2-C_6 ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alcoxy en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou $NR''R'''$ dans lesquels R'' et R''' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

15 • R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical benzyle ; ou un groupement Z ;

20 • R_8 , R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, amido, carboxyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un

25 radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un

30

radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R_{11} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_7 est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_7 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_8 à R_{10} ,

- lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_8 à R_{10} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux R_8 , R_9 et R_{10} forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine.
- 5 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate.
6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- 10 - le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium,
- le chlorure de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,
- 15 - le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
- le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
- le méthyl sulfate de 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-
- 20 1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
- le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
- le méthyl sulfate de 3-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-méthyl]-1-méthyl-pyridinium,
- 25 - le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
- le méthyl sulfate de 2-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1,3-diméthyl-3H-imidazol-1-ium,
- le méthyl sulfate de 2-(3,7-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-2-yl)-1-méthyl-
- 30 pyridinium,

- le chlorure de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
 - le méthyl sulfate de [3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium,
 - 5 - le chlorure de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
 - le méthyl sulfate de 1-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium,
 - le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
 - 10 - le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- et leurs sels d'addition avec un acide.
-
- 15 7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- le chlorure de 3-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium,
 - le méthyl sulfate de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
 - 20 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-(2-hydroxy-éthyl)-pyridinium,
 - le chlorure de 3-(3-amino-7-hydroxy-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-6-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium,
 - 25 - le chlorure de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
 - le méthyl sulfate de 4-[3-(3-amino-5-méthyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamino)-propyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

8. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

9. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications précédentes, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

10

10. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).

30

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.
- 5 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le
- 15 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphthol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 30 20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on

applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

THIS PAGE BLANK (USPTO)